

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-521302

(P2002-521302A)

(43)公表日 平成14年7月16日(2002.7.16)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマート* (参考)

C 0 1 B 13/32

C 0 1 B 13/32

4 G 0 4 2

B 0 1 J 13/00

B 0 1 J 13/00

G 4 G 0 6 5

C 0 1 B 33/12

C 0 1 B 33/12

C 4 G 0 7 2

33/158

33/158

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2000-562303(P2000-562303)

(86)(22)出願日 平成11年7月30日(1999.7.30)

(85)翻訳文提出日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(86)国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 5 5 3 8

(87)国際公開番号 W O 0 0 / 0 6 4 9 1

(87)国際公開日 平成12年2月10日(2000.2.10)

(31)優先権主張番号 1 9 8 3 4 2 6 5 . 9

(32)優先日 平成10年7月30日(1998.7.30)

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 ゲスナー, トーマス

ドイツ国、ケムニッツ、D-09113、ザル
ツストラーセ 111

(71)出願人 シュルツ, ステファン, イー.

ドイツ国、ケムニッツ、D-09111、カー
ルーインメルマンーストラーセ 110

(71)出願人 ピンクラー, トラルフ

ドイツ国、ベルリン、D-13587、ハッケ
ンフェルダー ストラーセ 8 ビー

(72)発明者 ゲスナー, トーマス

ドイツ国、ケムニッツ、D-09113、ザル
ツストラーセ 111

(74)代理人 弁理士 井ノ口 壽

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エアロゲルの製造法と装置

(57)【要約】

基板上へのエアロゲル膜製造法において、ケイ酸塩、金属アルコラート、アルミン酸塩、ホウ酸塩を含む物質群からの少なくとも一つの物質を液ゾルを形成する溶媒と混合する先駆物質を用意する。この先駆物質またはそれから形成された液ゾルを基板上に塗布する。溶媒が液状で存在する温度を選択することで、この液ゾルからゲルが形成される。続いて0.5~2バールの圧力で温度を、溶媒が固体状態へ移行する点以下へ約3~70K、好ましくは5~15K下げる。続いて溶媒を、乾燥室で減圧下三重点以下でガス状に移行させ、ゲル膜から除去し、ガス状溶媒を乾燥室から排出する。特に先駆物質として、TEOSとγ-ブタノールと水から成る混合物を用意する。この混合物に、加水分解反応と重縮合反応を促進するために触媒水溶液を添加する。基板上に塗布する前に好ましくは粘性が上がる予備ゲル化が起こり、それにより膜を回転塗布で塗布することができる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) ケイ酸塩、金属アルコラート、アルミン酸塩、ホウ酸塩を含む物質群からの少なくとも一つの物質を液ゾルを形成する溶媒と混合する先駆物質を用意し、

b) この先駆物質またはそれから形成された液ゾルを基板上に塗布し、

c) 溶媒が液状で存在する温度を選択して液ゾルからゲルを形成し、

d) 続いて0.5～2バールの圧力で、溶媒が固体の状態へ移行する点以下へ、約3～70 K、好ましくは5～15 K温度を下げ、

e) 続いて乾燥室内で減圧下溶媒を三重点以下でガス状へ移行させ、ゲル膜から除去し、ガス状溶媒を乾燥室から排出する

基板上的エアロゲル膜製造法。

【請求項2】 温度が0℃以上、好ましくは15℃以上に三重点を有する溶媒を使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】 溶媒として低分子第三アルコールを使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項4】 溶媒としてt-ブタノールを使用することを特徴とする、請求項3記載の方法。

【請求項5】 段階a)で、大部分がアルコキシシランから成る物質を溶媒としての低分子第三アルコール並びに水と混合する先駆物質を用意することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項6】 テトラエトキシシラン(TEOS)を使用することを特徴とする、請求項5記載の方法。

【請求項7】 低分子第三アルコールとしてt-ブタノールを使用することを特徴とする、請求項6記載の方法。

【請求項8】 段階a)で、追加で溶媒に水を混合する先駆物質を用意することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項9】 段階a)で、まず物質群の一つの物質を溶媒と混合し、続いて水を加える先駆物質を用意する際に溶媒を混合前に加熱することにより液化することを特徴とする、請求項8記載の方法。

(3)

【請求項10】 段階a)で、さらにゲル形成を促進するために触媒を添加することを特徴とする、請求項8記載の方法。

【請求項11】 液ゾルを基板上に塗布する前に予備ゲル化が起こることを特徴とする、請求項10記載の方法。

【請求項12】 段階c)の後で段階d)の前に基板上に塗布したゲル膜を溶媒で洗浄することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項13】 洗浄の際、ゲル膜中の水とOH基をアルキル基により置換する疎水化剤を添加することを特徴とする、請求項12記載の方法。

【請求項14】 段階a)で、a1)アルコキシシランを低分子第三アルコールと、混合物が液状で存在する温度で混合し、水を添加し、
a2)加水分解および／又は縮合を促進する触媒を添加し、
a3)混合物を混合物が液状で存在する温度で、および低分子第三アルコール飽和環境で貯蔵するので予備ゲル化が起こる
先駆物質を用意することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項15】 混合物を段階a3)で一時間から数日間貯蔵することを特徴とする、請求項14記載の方法。

【請求項16】 段階a3)で形成された予備ゲル化混合物を、段階b)で基板上に回転により塗布することを特徴とする、請求項14記載の方法。

【請求項17】 段階a1)でテトラエトキシシラン(TEOS)を2倍以上の物質質量(モル)のt-ブタノール、特に4～30倍の物質質量のt-ブタノールと混合することを特徴とする、請求項14記載の方法。

【請求項18】 段階a1)で使用したテトラエトキシシランの物質質量の約2～30倍に相当する物質質量の水を添加することを特徴とする、請求項17記載の方法。

【請求項19】 テトラエトキシシランの物質質量の4～30倍、特に約6～10倍に相当する物質質量の水を添加することを特徴とする、請求項18記載の方法。

【請求項20】 段階a)からd)が0.5～1バールの圧力で実施されることを特徴とする、請求項1乃至19いずれかに記載の方法。

(4)

【請求項 2 1】 溶媒として t-ブタノールを使用することと段階 e) で圧力を 0. 0 5 バール以下に下げることとを特徴とする、請求項 1 または 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】 段階 e) で溶媒をゲル膜から除去した後に
f) 基板上に塗布されたエアロゲル膜を 2 0 0 ~ 8 0 0 ℃ の温度で不活性ガス環境かまたは減圧下で焼き戻しすることを特徴とする、請求項 1 乃至 2 1 いずれかに記載の方法。

【請求項 2 3】 段階 f) での焼き戻し後に、
g) ゲル膜を、OH 基をアルキル基で置換する疎水化剤で処理することを特徴とする、請求項 2 2 記載の方法。

【請求項 2 4】 段階 b) から d) を、溶媒の飽和環境を作り出す手段と温度調整手段とを備える少なくとも一つの室を有する第一モジュール内で実施することと、段階 e) を、室内の圧力を下げる手段を備える気密密封可能な乾燥室とガス状態に移行した溶媒を乾燥室から排出する手段とを有する第二モジュール内で実施することを特徴とする、請求項 1 乃至 2 3 いずれかに記載の方法を実施する装置。

【請求項 2 5】 段階 a) を回転室で、段階 c) と d) をゲル形成室で実施し、その際ゲル形成室は複数の基板の受け入れが可能であることを特徴とする請求項 2 3 記載の装置。

【請求項 2 6】 段階 c) と d) を異なる室で実施することを特徴とする請求項 2 4 記載の装置。

【請求項 2 7】 第一および第二モジュールが基板用の搬送装置と連結することと、搬送装置がさらに第二モジュールを後処理用の第三モジュールと接続させ、その際第三モジュールは、基板温度を 2 0 0 ~ 8 0 0 ℃ の温度に上げる焼き戻し手段と室内を減圧又は不活性ガス環境にする手段とを備える室を有することを特徴とする、請求項 2 4 乃至 2 6 いずれかに記載の装置。

(5)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、基板上へのエアロゲル膜の製造法とそれに付随する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

エアロゲルは、酸化ケイ素又は金属酸化物から成る高多孔性材料であり、その $1000\text{ m}^2/\text{g}$ までの非常に高い内部表面の場合の $70\sim300\text{ kg/m}^3$ と言うとりわけ小さい密度により傑出している。(ドイツ特許DE 39 24 244 A1と比較) このエアロゲルは、ゾルーゲル法で液ゾルから製造される液ゲルから作られる。ゲルは、少なくとも二つの成分から成る形状安定分散システムであり、この二つの成分は大抵、長くまたは高密度で細分化した粒子をもつ固体のコロイド状分散物質と分散媒から成る。粒子中のこの分散媒が液体なら液ゲルが存在する。この液ゲルの液体が分散媒としての空気に換えられるとエアロゲルが生じる。

【0003】

SiO_2 エアロゲルの既知の製造法は、S. S. キストラーにより J. Phys. Chem.、36号(1932年)、52~64ページに記載されている。そこでは先駆物質として水ガラスと酸(HCl ; H_2SO_4)が使用される。その際ヒドロゲルが形成され、続いてこの水がエタノールか又はメタノールにより置換される。生成したアルコールを含むゲルは、続いてオートクレーブ内で71バール以上の圧力と 100°C 以上の温度にさらされる。溶媒は臨界点以上の状態で存在し、そこではもはや表面張力は存在しない。この溶媒を、表面張力によるゲルの収縮を起こすことなくゲルから除去することができる。除去された溶媒は排出されるので、ゲルは乾燥することになる。そこでエアロゲルが生じる。オートクレーブ内でのこの所謂臨界超過乾燥での短所は、高価なプロセスとなる高い圧力と温度にある。さらにアルコールを二酸化炭素に置き換えた方法が既知であり、この方法では臨界超過乾燥を比較的低い温度で行なえる。

【0004】

(6)

国際特許公報WO 92/92623 A1には、さらに二つの別の方法が記載されている。そこに記載されている一つめの方法は、凍結乾燥である。その際アルコール（すなわち分散媒としてアルコールを有する液ゲル）が凍るので、固体のゲルが生じる。続いてこの溶媒が減圧下で昇華することにより除去される。この公報はそれに適した溶媒を挙げておらず、さらに結晶化または凍結の間に不利な体積膨張が起こるために、この方法は排除される。この文書はさらに、溶媒を直接液相から気相へ気化させる方法に従事している。適当な溶媒を混合しプロセスを進行することで、接触面張力の負の影響が最小化されるという。

【0005】

国際特許公報WO 95/17347 A1からも、臨界超過乾燥の短所を回避するために、標準圧力に対して増加又は減少した圧力、又は標準周囲圧力での未臨界気化を提案する方法が既知である。ここでも気化する液体の表面張力の不利な影響が、適当なプロセス経過および／またはわずかな表面張力を示す適当な溶媒により減らされる。この公報が一括して多数の考えられ得る溶媒を挙げているにもかかわらず、場合によってはメタノールを添加した溶媒イソプロパノールを用いた実施例だけが詳しく述べられている。

【0006】

マイクロエレクトロニクスでの使用も有り得るエアロゲルの製造法は、欧州特許EP 0 775 669 A2に記載される。テトラエトキシシラン（TEOS）、水および多溶媒（ポリオールとエタノールから成る溶媒混合物）から成る先駆物質が使用される。回転により半導体ウェーハ上にゲルを分離させた後に、エタノールを蒸発させる。気相から成る触媒を添加した後にゲル化が行なわれ、その際湿潤SiO₂ 網状組織が生じる。続いてポリオールを蒸発させることによりゲルを乾燥させる。ポリオールとTEOSとの反応により、先駆物質の放置および搬送時間が著しく制限される。気相から成る触媒の添加が、エアロゲル膜の拡散通減率へつながり、それにより垂直方向に不均質な膜特性になり得る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、均一な特性を有するエアロゲル膜を容易に安価な方法で製造

することにある。

【0008】

この目的は、請求項1の特徴を備えた方法により解決される。この方法を実施する有利な装置は、請求項24に記載される。

【0009】

【課題を解決するための手段】

基板上にエアロゲル膜を製造する、発明に適する方法では、まず先駆物質を用意する。この先駆物質は、ケイ酸塩、金属アルコラート、アルミン酸塩、ホウ酸塩を含む物質群からの少なくとも一つの物質を、液ゾル混合物を形成する溶媒と混合するものである。ケイ酸塩は、オルトケイ酸の塩とエステルおよびそれらの縮合生成物、すなわち例えば、ケイ酸とケイ素アルコラート（ケイ素アルコキシド又はアルコキシシランも挙げられる）を含む。液ゾルは、コロイド溶液であり、このコロイド溶液では固体又は液状物質が液状媒体中分散している。液ゾルを形成するために場合によっては水を添加することが必要である。液ゾルは、物質を溶媒と混合することで直に生成されるのではなく、化学的転化（例えば加水分解や重縮合）開始後に初めて生成される。

【0010】

続いて先駆物質混合物又はそれから形成された液ゾルを基板上に塗布する。さらに行なわれる化学的転化（加水分解と重縮合）をもとに液ゾルからゲルが形成され、その際温度は、溶媒が液状で存在するように選択される。圧力は、とりわけ標準圧力並びにわずかな低圧を含む0.5と2バールの間にくるように有利に選択される。圧力範囲は、プロセス技術的に比較的容易に調整可能である。温度は、溶媒がゲル形成を促進するために液状で存在するように選択される。

【0011】

ゲル形成後（その際わずかな量の出発物質と反応生成物がゲル中に残留し得る）、圧力が0.5と2バールの間の場合に、温度を約2～70 K、特に5～15 K、溶媒が固体状態へ移行する（凝固する）点以下に下げる。凝固点以下に温度をわずかに下げることは、一方ではエネルギー節約とプロセスを加速するのに役立ち、他方ではこのことで、温度および凝固に起因する機械的応力によるゲル膜

への負荷がより小さくなる。続いて乾燥室で減圧下で溶媒を三重点以下でガス状へ移行させ、ゲル膜から除去する。その際ガス状の溶媒は乾燥室から排出される。圧力を下げる場合には、温度を一定に保つかまたは再び上げてよい。固体からガス状への状態変化が、液体状態を経過しない、すなわち三重点以下で行なわれることだけが重要である。

【0012】

【発明の実施の態様】

0℃以上、特に15℃以上の温度に三重点を有する溶媒が有利に使用される。冷却用に冷却水を使用することができるので、これにより装置を著しく簡略化することができる。

【0013】

本発明による方法の有利な実施例では、溶媒として低分子第三アルコールが使用される。一方では低分子第三アルコール、特にt-ブタノールは、比較的高い温度で三重点を有する。他方では第三アルコールは、反応性が乏しくエステル化する傾向が小さい。よってこれはケイ酸塩を含む物質群の大部分とより良い互換性を示し、それにより先駆物質混合物の搬送性能および放置寿命が改良されるようになる。さらにその蒸発特性により昇華が速くなる。

【0014】

本発明による方法の好適な実施例では、大部分がアルコキシシランから成る物質に、溶媒としての低分子第三アルコールと水を混合した先駆物質を準備する。そのような先駆物質からは、主に酸化ケイ素から成るエアロゲルが形成される。大部分のアルコキシシランの他にこの混合物は、酸化ケイ素構造を修飾する、例えばわずかな量の金属アルコラート又はホウ酸塩を含むことも可能である。水の添加はアルコキシシランを加水分解するのに役立ち、その際生じた生成物は重縮合により架橋される。最後に再び水が形成されるとしても、加水分解でより多くの量が消費される。好ましくはテトラエトキシシラン(TEOS)が使用される。低分子第三アルコールとしては、特にt-ブタノールが使用される。テトラエトキシシランは、半導体技術で頻繁に使用される安価な出発物質で、さらに例えばテトラメトキシシラン(TMOS)ほど毒性がない。テトラエトキシシランを

(9)

t-ブタノールと組み合わせることで、傑出した寿命と優れた加工特性を有し、とりわけ比較的健康危害の少ない先駆物質が得られることが示された。物質を組み合わせることでさらに、テトラエトキシシランの加水分解のための反応パートナーとして必要な水との良好な混和性が示される。

【0015】

好適な実施例で先駆物質に追加で溶媒に対して添加した水は、ゾルーゲル法的前提条件としての加水分解での反応パートナーとして優位に使用される。先駆物質が有利に準備され、その際まず上記で述べた物質群の物質を溶媒と混合し、その際混合前に、この（室温では場合によっては固体の）溶媒を加熱することで液化する。続いて水を添加する。ゲル形成を促進するために、好ましくは触媒を添加する。その際、まず第一触媒（例えば NH_4OH ）が加水分解を、続いて第二触媒（例えば HCl ）が重縮合を促進する多段階触媒法も、両反応を促進する一つの触媒（例えば HF ）のみの添加も考えられる。特に水溶液中に添加される一つの触媒を使用することで、プロセスが促進され、それによりその経済性も高まる。

【0016】

本発明による方法の好適な実施例は、基板上に液ゾルを塗布する前に予備ゲル化が行なわれることを特徴とする。これは物質の粘性を高めるので、例えば回転のような容易な慣例の塗布方法で比較的厚いゲル膜を製造することができる。

【0017】

本発明による方法の好適な実施例では、基板上に形成したゲル膜を、溶媒を凝固させるために温度を下げる前に溶媒で洗浄する。このことはゲル膜中の溶媒の濃縮と、同時に加水分解反応と縮合反応の過剰な出発物質の除去に役立つ。好ましくは同時に、ゲル膜中の OH 基と水をアルキル基で置換する疎水化剤を洗浄に添加することができる。（例えばヘキサメチルジシラザンまたはトリメチルクロロシラン）

【0018】

本発明による方法の好適な実施例は、先駆物質を準備し、この先駆物質は、テトラエトキシシランに2倍の物質質量（モル）以上、特に4～30倍の物質質量のt

ーブタノールを、混合物が液状で存在する温度で混合し、その際テトラエトキシシランの物質量の4～30倍、好ましくは約6～10倍量に相当する水を添加することを特徴とする。続いて加水分解および／または縮合を促進する触媒を添加する。それからこの混合物を基板上に塗布する前に、混合物が液状を保つ温度並びにーブタノール飽和の環境で貯蔵する。その際予備ゲル化が起こり、粘性が高まる。触媒を選択することにより、混合物は好ましくは一時間から数日の期間貯蔵される。比較的短時間の貯蔵を認める触媒も考えられる。続いて予備ゲル化した混合物を回転により基板上に塗布し、温度を下げることで凝固させる。この段階は、好ましくは0.5～1バールの圧力下で行なわれる。最後に乾燥室で0.05バール以下の減圧下でーブタノールを三重点以下でガス状態へ移行させ、ゲル膜から除去する。このガス状のーブタノールは乾燥室から排出される。乾燥後に基板上に塗布したエアロゲル膜を、200～800℃の温度で不活性ガス環境かまたは減圧空気環境で後処理する。その際残留水も望まれない過剰の残留出発物質も除去される。好ましくは引き続き疎水化剤（例えばヘキサメチルジシラザンまたはトリメチルクロロシラン）で処理し、残留OH基（又は水）をメチル基または他のアルキル基で置換する。この処理は気相で実施できる。

【0019】

この方法を実施する装置には、ゾルーゲル膜を基板上に塗布する段階とゲル形成段階とゲル凝固段階が実施される第一モジュールが備わる。このモジュールには、溶媒の飽和環境を作り出す手段と温度調整手段を有する少なくとも一つの室がある。この室内の圧力を調整する手段は、前述の段階が標準圧力で実施される限りにおいては通常必要としない。

【0020】

装置にはさらに、気密に密封できる乾燥室を含む第二モジュールが備わる。この乾燥室には、室内の圧力を下げる手段とガス状態に移行した溶媒を乾燥室から排出する手段が備え付けられる。第一モジュールと第二モジュールの間に基板用の搬送装置を連結することが好ましい。これはさらに後処理用の第三モジュールとつながり、その際第三モジュールは、基板温度を200～800℃の温度に上げる焼き戻し手段と室内を減圧または不活性ガス環境にする手段を有する室を備

える。

【0021】

発明の他の有利な実施例は、従属請求項に示されている。

【0022】

図1は、基板上にエアロゲル膜を製造する装置のブロック図である。この装置は、混合モジュール1と分離モジュール2とゲル化モジュール3と乾燥モジュール4と後処理モジュール5から成る。以下に、個々のプロセス段階が図1に従って異なるモジュール内で順に実施されるエアロゲル膜の有利な製造法を述べる。代替の実施例では複数のモジュールをまとめる、すなわち複数のプロセス段階を一つの場所、または一つのモジュール内で実施することも可能である。

【0023】

まず混合モジュール内で先駆物質が用意される。好ましくはまず三つの成分、テトラエトキシシランと t -ブタノール（第三ブタノール）と水を混合する。室温で固体で存在する t -ブタノールの所定の量を測り、液化するために加熱する。続いて加熱した液体 t -ブタノールを所定量のTEOSと混合する。それと同時にまたは引き続き所定量の水を添加する。その際TEOSの物質質量比に対して約4～30倍の物質質量（モルで）の t -ブタノールと4～30倍の物質質量の水を添加する。加水分解過程と縮合過程を促進するために、続いて触媒を加える。触媒は水溶液で添加されるので、その際加えられた水の量をそれ以前に添加した水量の確定の際に考慮しなければならない。現存する二種の触媒が有利である。ある方法は二段階触媒作用を表す。この方法ではまず混合物のpH値を10以上に調整するために水酸化アンモニウム溶液を添加し、それにより加水分解が促進される。一定の加水分解反応時間後に、酸（HCl）の形の二番目の触媒を加えることによりpH値を2以下に調整する。それにより重縮合は促進され、好ましくは完了する。代替法ではTEOSと t -ブタノールと水を混合した後に、例えば40%フッ酸水溶液（HF）の形で、加水分解と重縮合を促進する一つの触媒だけを添加する。HNO₃の添加も考えられ得る。

【0024】

二段階触媒作用の場合には以下の量が望ましい。すなわち、1モル部のTEO

Sに10部のt-ブタノールと8部の水を混合する。次にこの混合物に10体積%、0.1Nの NH_4OH 溶液を添加する。第二段階で、0.5体積%の HCl 溶液を添加する。添加後の TEOS ：水：t-ブタノールの比率は1：15.3：10となる。100mlのゾルに対して、例えば15.9gの TEOS に56.5gのt-ブタノールと11gの水が混和している。続いて第一触媒（0.5Nの NH_4OH ）を10体積%、それから第二触媒（ HCl 3.2%水溶液）を0.5体積%（0.5ml）加える。このような二段階の付加は、21.37gのt-ブタノールに21.37mlの TEOS を混合し、この混合物に10.37mlの水を添加することによっても製造できる。引き続き0.6mlの NH_4OH と1.7mlの HCl を加える。

【0025】

第二触媒添加後に予備ゲル化が起こる。（例えば約30℃で5日以上）続いて予備ゲル化で形成されたゾルーゲル物質が、分離モジュール2（図1）内で回転塗布を用いて基板（例えばシリコンウェーハ）上に分離される。そのようにして被膜した基板は、続いてゲル化モジュール3へ送られ、そこで例えば30℃の温度でゲル化と熟成のためにさらに5日間保管される。形成されたゲル膜を有する基板は、続いて減圧室を含む乾燥モジュール4へ送られる。そこでまずゲル膜の温度を凝固点以下の温度に下げる。その際圧力は標準圧力を保持するかまたはわずかに下げてもよい。ゲル膜の凝固後に乾燥室の圧力を0.05バール以下に下げ、その際溶媒（t-ブタノール）の状態変化が起こる三重点以下で、固体からガス状へ実施される。ガス状のt-ブタノールはゲル膜から逃れ出て、乾燥室から排出される。この乾燥は例えば1時間かかる。

【0026】

形成されたエアロゲルを有する基板は、引き続き後処理モジュール5へ運ばれ、そこで200～800℃の温度で減圧または不活性ガス環境（例えば窒素）で、例えば30分から3時間焼き戻される。

【0027】

この二段階触媒作用法と所定の科学技術パラメータを用いて、例えば以下のシリコンウェーハ上の膜特性が得られる。

(13)

比誘電率 $\epsilon_r < 1.7$

内部面積 $A_i 500 \text{ m}^2 / \text{g}$

表面粗さ—山—谷高さ $R_a < 8 \text{ nm}$ 、 $(200 \mu\text{m})^2$ の面上で

屈折率約 $1.12 - 1.15$

本発明による方法の二つの代替実施例では、一段階触媒作用が使用され、これはすなわち一つの触媒を一度添加するものである。そのための例となる二つの混合物を挙げる。

例1：ゾルS

100ml ゾル TEOS : 水 : t-ブタノール
 22.8g : 14.8g : 47.9g

+ 0.2体積% (= 0.2ml) 触媒 (HF 40%水溶液)

モル比で以下に相当

TEOS : 水 : t-ブタノール

含水触媒添加前

1 : 7.45 : 5.87

含水触媒添加後

1 : 7.55 : 5.87

例2：ゾルB

100ml ゾル TEOS : 水 : t-ブタノール
 13.1g : 8.1g : 61.4g

+ 1体積% (= 1ml) 触媒 (HF 40%水溶液)

モル量比

TEOS : 水 : t-ブタノール

含水触媒添加前

1 : 7 : 13

含水触媒添加後

1 : 5.5 : 13

【0028】

一段階触媒作用を用いた方法では、進行時間をさらに縮めることができた。混

(14)

合および触媒添加後にゾルの予備ゲル化は、例えば32℃の温度で約90分間に渡り起こる。引き続きこの膜を回転塗布を用いて基板上に分離する。ゲル化と熟成は、約32℃の温度でおよそ90分かかる。続いてこれを約15℃の温度に冷却する。ゲル膜凝固後に約15℃、圧力0.05バール以下でt-ブタノールを昇華することにより乾燥を行なう。これには約30分から1時間を必要とする。続いてゲル膜を200～800℃の温度で減圧かまたは不活性ガス環境で後処理する。この科学技術パラメータを用いて例えばシリコンウェーハ上の以下の塗布膜特性が得られる。

多孔性—空気66%と固体34%

化学構造Si:O:H=1:2:0.28

孔の大きさ<10nm

達成され得る膜厚200～600nm

屈折率<1.2

【0029】

図1で示した、モジュールを分けて実施する他に、複数のモジュールをまとめて、すなわち複数のプロセス段階を一つのプロセス室で実施することも可能である。図2に、混合モジュール1と分離モジュール2とゲル化モジュール3をまとめた配置を示す。混合モジュール1はプロセス室より上方にある。プロセス室内には、基板7（ウェーハ；シリコンウェーハ）をのせる接触台（ウェーハチャック）6がある。配量装置8により、所定量のゾルーゲル混合物が基板7上に塗布される。続いて回転塗布により、すなわち接触台6を回転することにより基板上に均一な膜が生じる。プロセス室内には、溶媒（t-ブタノール）を気化させる手段9がある。プロセス室の内壁には、基板の装入および取出し用の通過門10.1と10.2が備わる。

【0030】

図3によるグラフは、100mmシリコンウェーハ上のエアロゲル膜の3例で、各々5箇所測定した膜厚を説明するものである。ここに示した試料では、先駆物質を製造するためにTEOSとt-ブタノールを使用した。このグラフから、前述の方法を用いてエアロゲル膜の非常に均一な膜厚が達せられることが判る。

これは、一つの基板上に多数が形成される集積回路チップ製造プロセスでのこの方法の使用を認めるものである。膜厚が均一なことから、基板上に分布したチップ間の振れが少なくなる。もっともより重要なのは、チップ内の振れがさらに小さいことであり、それにより一つのチップ上に作られた素子は等しいパラメータを有する。

【0031】

図4に、使用した溶媒、例えばt-ブタノールの圧力-温度の状態図を示す。t-ブタノールの場合三重点は $p_t = 0.053$ バールの圧力と $\theta_t = 24.96^\circ\text{C}$ の温度にある。混合とゲル化の際液体状態が調整される。すなわちその温度は三重点温度より上にあり、圧力は例えば1バールである。完全にゲル化した後に温度を、その都度存在する圧力により約3~70K、特に5~15K凝固点より下に来るまで減少する。例えば温度を約10~20℃減少する。t-ブタノールの凝固後圧力が下げられ、その際図4による状態図のガス状領域にある点が動かされる。それより前に動かされた、固体領域にある点からガス状領域にある点へ延びる直線は、三重点より下の凝固限界を分離するので、溶媒は昇華する。各々固体領域の出発点により、圧力低下の際温度もわずかに上昇する。

【0032】

本発明による方法で、基板上に均一なエアロゲル膜を塗布することが可能となる。その際アルコキシシラン、特にTEOSを使用することにより製造された二酸化ケイ素エアロゲル膜は、非常に低い比誘電率($\epsilon_r < 2$)をもつ誘電膜に適する。この膜の誘電率は、それゆえ空気のそれに非常に近づく。誘電率の減少は、エアロゲル膜の上または下を延びる金属配線の寄生容量を減少させるのに使用され得る。寄生容量が減少することで、高周波数使用の際信号走行時間が短縮され、さらに密に隣り合う導線の信号漏話が減少する。このようにして製造されたエアロゲル膜は、700℃までの温度耐性がある。

【0033】

図5は、酸化ケイ素エアロゲル膜を誘電体として集積回路のアルミニウム金属被覆間に使用した場合の百分率によるスイッチング時間の改良を従来の酸化ケイ素膜との比較で示す。エアロゲルの比誘電率は1.7、二酸化ケイ素のそれは3

(16)

9と決められた。アルミニウムの抵抗率は $3.7 \mu\Omega\text{cm}$ と決められた。その他のパラメータは、

設計値 $0.18 \mu\text{m}$ (CMOSテクノロジー)

駆動抵抗 50Ω

負荷容量 5 fF

であった。

【0034】

エアロゲルの前述の特性をもとに、これは前述の使用を越えて、大きな内部面積を有する物質が有利な以下の使用領域でも投入される。すなわち、

ガスセンサ、

触媒貯蔵（例えば小型原子炉用）、

熱絶縁、

LCD受像スクリーン用バックグラウンド照明、

断熱ガラス製造用大面積被膜

である。

【0035】

本発明をより詳細に説述するために、添付の図面に従ってこれを説明する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

エアロゲル膜製造装置のブロック図である。

【図2】

分離モジュールとゲル化モジュールの原理図である。

【図3】

シリコンウェーハ上のエアロゲル膜厚分布を表すグラフである。

【図4】

使用した溶媒の状態図である。

【図5】

エアロゲル膜を誘電体として投入した場合のスitchング時間の改良を SiO_2 との比較で示すグラフである。

(17)

【図1】

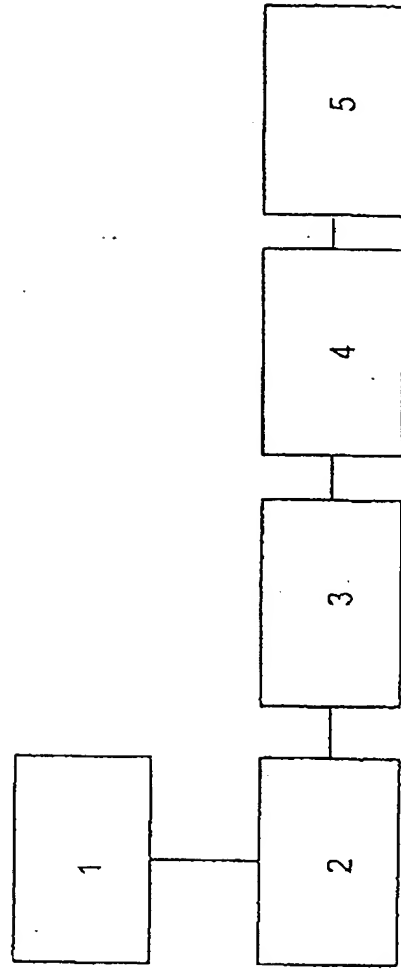


Fig. 1

(18)

【図2】

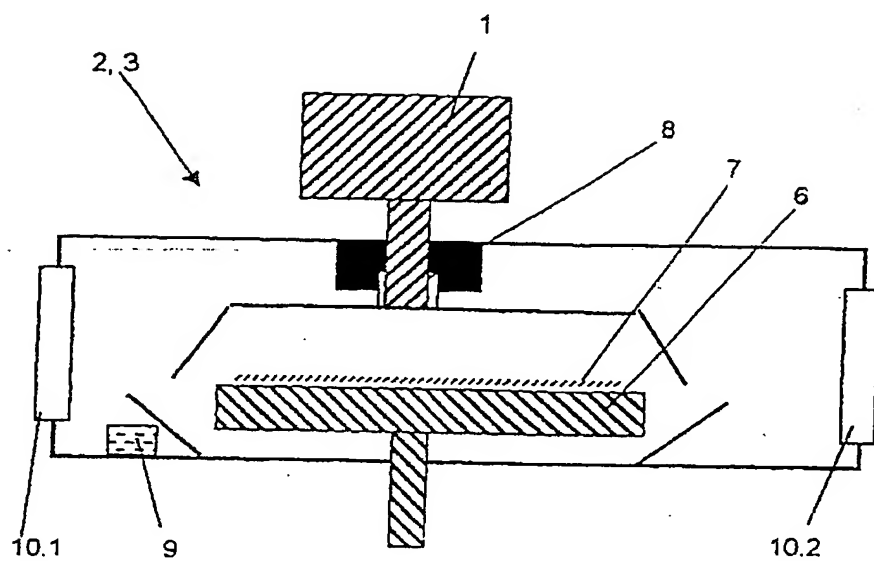
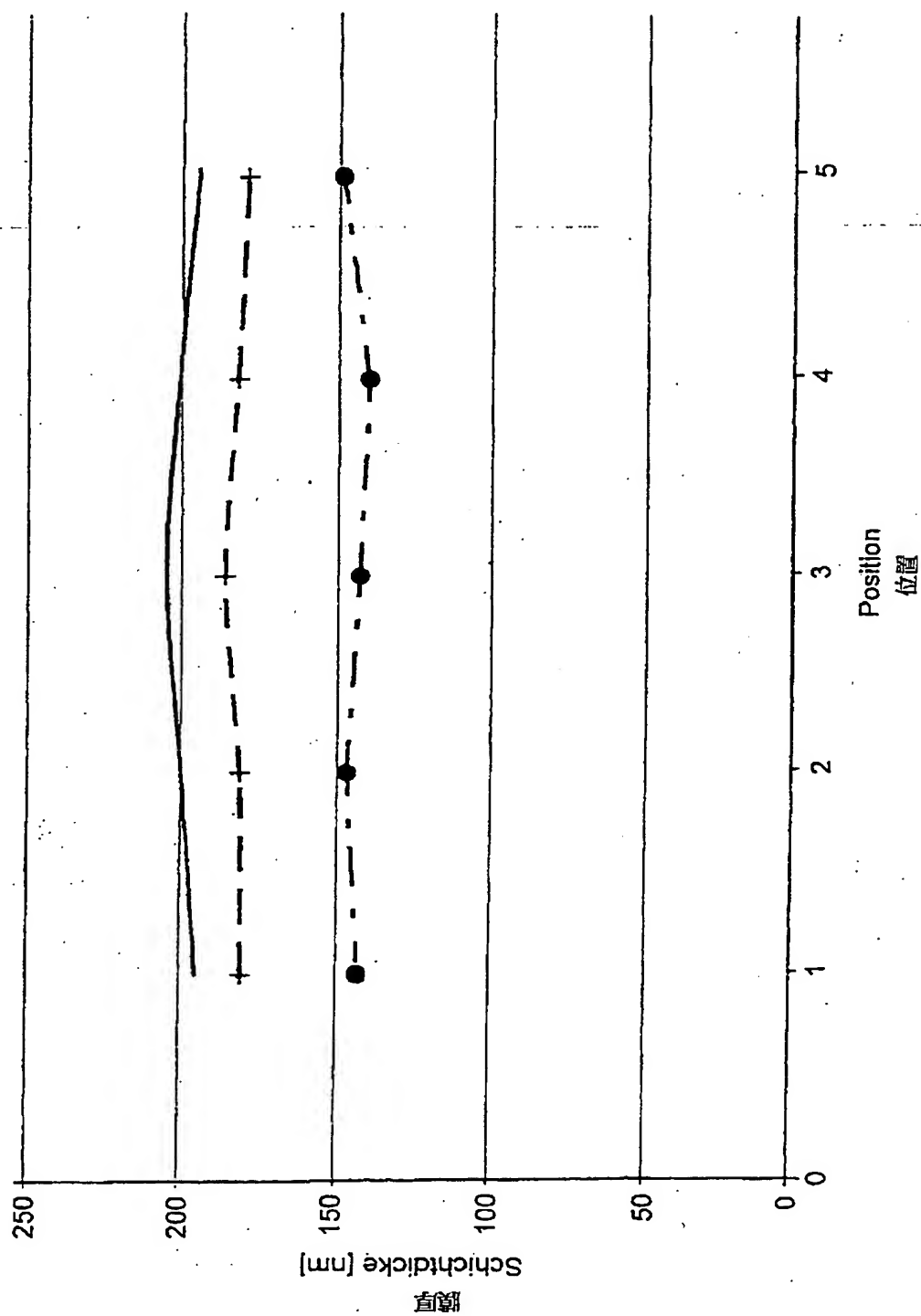


Fig. 2

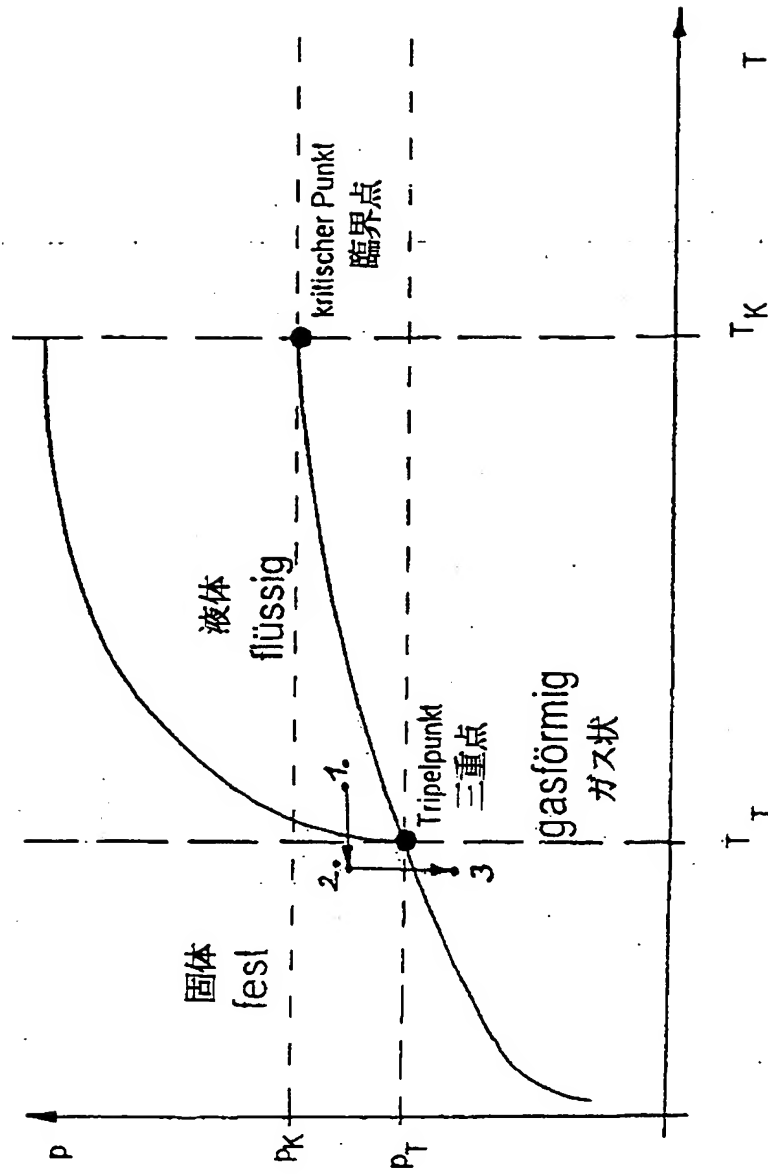
(19)

【図3】



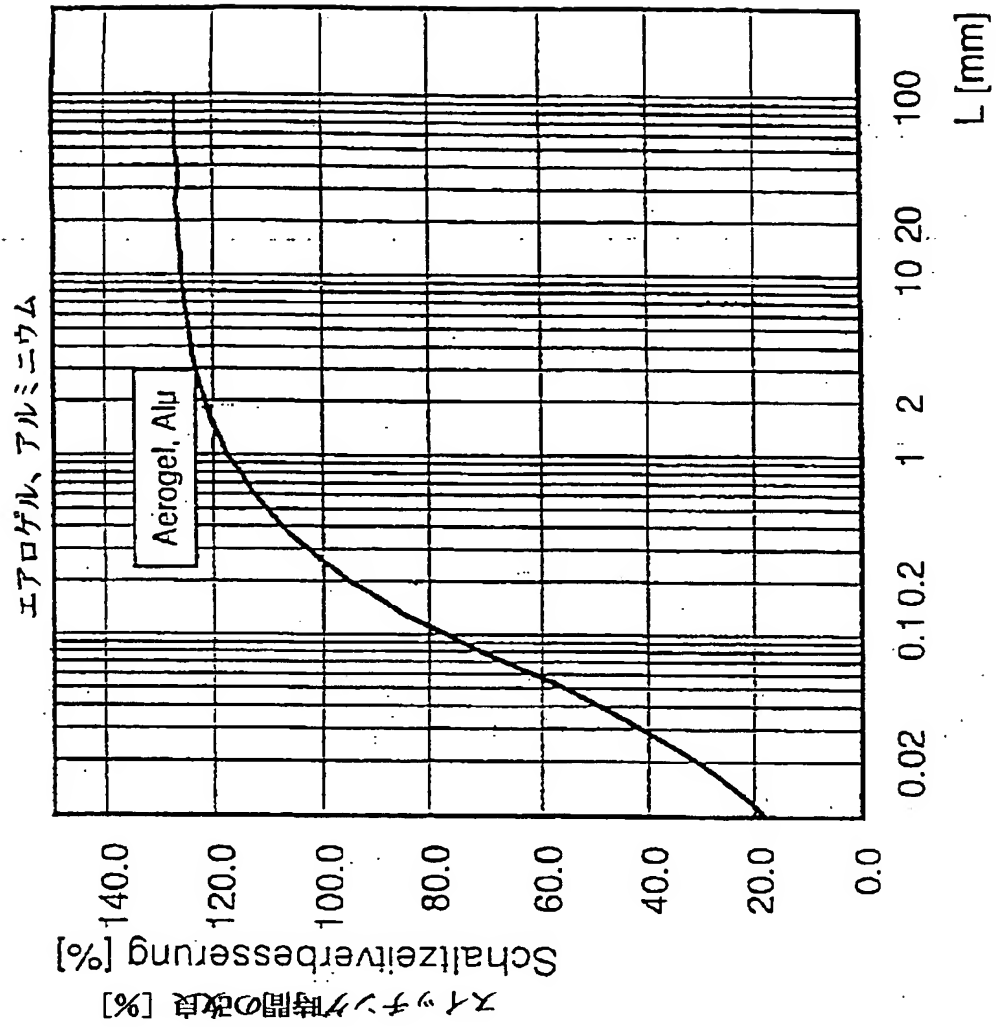
(20)

【図4】



(21)

【図5】



(22)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inter. Appl. No.
PCT/EP 99/05538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B33/158 H01L21/316		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01B H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HRUBESH L W ET AL: "Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NL, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING, AMSTERDAM, vol. 188, no. 1-2, page 46-53 XP004067975 ISSN: 0022-3093 the whole document	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 December 1999		Date of mailing of the international search report 29/12/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rigondaud, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

(23)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/05538

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHANGMING JIN ET AL: "Porous silica xerogel processing and integration for ULSI applications" LOW-DIELECTRIC CONSTANT MATERIALS IV. SYMPOSIUM, LOW-DIELECTRIC CONSTANT MATERIALS IV. SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 14-16 APRIL 1998, pages 213-222, XP002125490 1998, Warrendale, PA, USA, Mater. Res. Soc, USA ISBN: 1-55899-417-3 the whole document	1
A	JO M ET AL: "Evaluation of SiO2 aerogel thin film with ultra low dielectric constant as an intermetal dielectric" MICROELECTRONIC ENGINEERING, NL, ELSEVIER PUBLISHERS BV., AMSTERDAM, vol. 33, no. 1, page 343-348 XP004054530 ISSN: 0167-9317	1
A	EP 0 775 669 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 28 May 1997 (1997-05-28) cited in the application	
A	WO 92 03378 A (US ENERGY) 5 March 1992 (1992-03-05)	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

(24)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/EP 99/05538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0775669 A	28-05-1997	US 5736425 A	07-04-1998
		JP 10070121 A	10-03-1998
		US 5955140 A	21-09-1998
		JP 10087316 A	07-04-1998
WO 9203378 A	05-03-1992	DE 69128073 D	04-12-1997
		DE 69128073 T	26-02-1998
		EP 0497966 A	12-08-1992
		US 5409683 A	25-04-1995
		US 5242647 A	07-09-1993
		US 5275796 A	04-01-1994

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 シュルツ, ステファン、イー.

ドイツ国、ケムニッツ、D-09111、カー
ルーインメルマン-ストラーセ 110

(72) 発明者 ビンクラー, トラルフ

ドイツ国、ベルリン、D-13587、ハッケ
ンフェルダ- ストラーセ 8ビー

Fターム(参考) 4G042 DA01 DB01 DB22 DB24 DD02
DE09 DE14

4G065 AA02 AA05 AB03X BB01
BB07 CA30 DA09 EA05 FA01
4G072 AA28 BB09 CC08 EE01 EE06
HH18 HH19 HH24 HH30 JJ30
LL11 MM31 NN21 PP03 QQ07
RR05 UU30